

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2664194号

(45) 発行日 平成 9 年 (1997) 10 月 15 日

(24) 登録日 平成 9 年 (1997) 6 月 20 日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 14/00			H 0 1 M 14/00	P
H 0 1 L 31/04			H 0 1 L 31/04	Z

請求項の数17(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-90153

(22) 出願日 昭和63年(1988) 4 月12日

(65) 公開番号 特開平1-220380

(43) 公開日 平成 1 年 (1989) 9 月 4 日

(31) 優先権主張番号 0 0 5 0 5 / 8 8 - 3

(32) 優先日 1988 年 2 月 12 日

(33) 優先権主張国 スイス (CH)

特許法第30条第1項適用申請有り Surface Science, 189 [190] (1987-10-14) (オランダ) P. 823-831に発表

(73) 特許権者 999999999

エコル ポリテクニク フェデラル ド  
ウ ローザンヌ  
スイス国ローザンヌ, エキュブラン  
(番地なし)

(72) 発明者 ミカエル グレーツェル

スイス国サン スルピセ, シュマン ド  
ユ マルキサット 7アー

(72) 発明者 ボール リスカ

スイス国ローザンヌ, シュマン デ ポ  
ッソン 47

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外 3 名)

審査官 酒井 美知子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電気化学電池・その製法及び使用法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】再生型光電気化学電池 (1) において、20 より大きい表面粗さ係数を有する表面を持つ多結晶性金属酸化物半導体 (12) と、金属酸化物半導体 (12) の表面上にある単分子発色団層 (13) と、充放電過程で電荷輸送に関与する電解質とから成る、上記電池 (1)。

【請求項 2】表面粗さ係数が150より大きい、請求項 1 記載の電池 (1)。

【請求項 3】金属酸化物半導体 (12) は、ストロンチウム酸化物; 遷移金属酸化物; 第 4 亜族、第 5 亜族又は第 6 亜族の元素の酸化物; 亜鉛、鉄、ニッケル又は銀の酸化物; ペロブスカイト類; 前記金属の少なくとも 2 種の混合酸化物; 及び前記金属の少なくとも 2 種の複酸化物から成る群から選ばれる材料で造られる、請求項 1 又は 2 に記載の電池 (1)。

2

【請求項 4】金属酸化物半導体 (12) は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、タンタル、クロム、モリブデン又はタングステンの酸化物;  $\text{SrTiO}_3$ ; 及び  $\text{CaTiO}_3$  から成る群から選ばれる材料で造られる、請求項 1 又は 2 に記載の電池 (1)。

【請求項 5】発色団層 (13) は、遷移金属錯体で造られる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電池 (1)。

【請求項 6】発色団層 (13) は、ルテニウムートリス ( $\text{RuL}_3$ )、ルテニウムービス ( $\text{RuL}_2$ )、オスミウムートリス ( $\text{OsL}_3$ )、オスミウムービス ( $\text{OsL}_2$ ) から成る群から選ばれる遷移金属錯体、又は  $\text{RuL}_2 (\text{H}_2\text{O})$  型のルテニウムーシスージアクアービピリジル錯体で造られる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電池 (1)。

【請求項 7】ルテニウムーシスージアクアービピリジル錯体が、ルテニウムーシスージアクアービス (2,2' -

ビビリジル-4,4')ージカルボキシレートである、請求項6記載の電池(1)。

【請求項8】発色団層(13)は、金属若しくは非金属のフタロシアニン又はポルフィリンで造られる、請求項1～4のいずれか1項に記載の電池(1)。

【請求項9】発色団層(13)の配位子は、カルボン酸配位子である、請求項1～8のいずれか1項に記載の電池(1)。

【請求項10】電解質は、ヨウ化物、臭化物及びヒドロキノンから成る群から選ばれる少なくとも1種の物質を含有する、請求項1～9のいずれか1項記載の電池(1)。

【請求項11】請求項1～10のいずれか1項に記載の再生型光電気化学電池(1)の製法において、金属アルコラートを加水分解する工程を含むゾルゲル法によって多結晶性金属酸化物半導体(12)を製造し、かつ、前記金属アルコラートの加水分解工程における雰囲気百分率相対湿度を30～80%の範囲にする、上記製法。

【請求項12】金属アルコラートの加水分解工程における雰囲気百分率相対湿度を、変動幅±5%以内で一定に保持する、請求項11記載の製法。

【請求項13】金属アルコラートの加水分解工程における雰囲気百分率相対湿度を、変動幅±1%以内で一定に保持する、請求項11記載の製法。

【請求項14】金属酸化物半導体(12)が $TiO_2$ であり、金属アルコラートの加水分解工程における雰囲気百分率相対湿度を48%±2%以内で一定に保持する、請求項12記載の製法。

【請求項15】百分率相対湿度を48%±1%以内で一定に保持する、請求項14記載の製法。

【請求項16】請求項1～10のいずれか1項に記載の再生型光電気化学電池(1)を、光(10)から電気エネルギーを発生させるために使用する方法。

【請求項17】請求項1～10のいずれか1項に記載の再生型光電気化学電池(1)を太陽電池として使用する方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、多結晶性金属酸化物半導体を有し、その表面域に広範囲に渡り、単分子発色団層を有する再生型光電気化学電池、その製法及び前記電池の使用法に関する。

(従来の技術)

半導体/電解質の界面が、半導体/金属の界面のショットキー形障壁に類似の光電気化学特性を示すことは知られている。半導体自身の電荷キャリアがそこで光により励起される、エネルギー帯と価電子帯の間の僅かの間隙を有する半導体(例えば、ケイ素、ヒ化ガリウム、硫化カドミウム)は光照射の下で使用の際に電解質により光腐食的に分解される。

安定な金属酸化物半導体を有する再生型光電気化学電池は光、特に日光による照射の際に悪い収量を示す。それは価電子帯と伝導帯の間の空隙が比較的大きいからである( $3eV \cdot 400nm$ )。光吸収は金属酸化物半導体において紫色部と、紫外部の光に制限されている。この金属酸化物半導体は広範囲に光透過性であるが、光照射の際に電解質を使用しても化学的に安定でありかつ抵抗性があった。

可視光に対する、したがってまた日光に対する感度、すなわち光電気化学収量は、半導体の表面にいわゆる発色団(また増感剤あるいは染料とも呼ばれる)を電荷キャリアーとして化学的に付加または沈着(化学吸着)させることにより向上させることができる。光吸収と電荷キャリアー分離の両機能はこれらの光電気化学系において区別される。光吸収は表面域内の発色団により引き受けられ、そして電荷キャリアーの分離は半導体/発色団の境界層において行われる。

しかしまた平滑な表面を有する金属酸化物半導体のこの種の電気化学系においては吸収スペクトルの極大における収量(入射する光量子エネルギーの百分率での発生電気エネルギー)は通常僅少数パーセントの範囲(例えば、0.1%～0.2%の範囲)にあるに過ぎない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、耐久性の再生型光電気化学電池であって、その電池の多結晶性金属酸化物半導体は腐食せず、可視スペクトルの範囲で(一層詳しくは、太陽光線のスペクトルの範囲で)改善された電気エネルギー収量を有する上記電池を提供することにある。本発明の更なる目的は、この種の光電気化学電池のための金属酸化物半導体の製造方法を開発することである。本発明はさらに、本発明による光電気化学電池の使用もしくは本発明の方法に従って製造された電池の使用に関する。

(課題を解決するための手段)

本発明によると、再生型光電気化学電池において、その電池の金属酸化物半導体が20より大きな、好ましくは150より大きな表面粗さ係数(roughness factor)を示すことを特徴とする、上記電池が提供される。表面粗さ係数は、ある物体の、[実際の表面(即ち、有効表面)]対[実際の表面の投影面積]の比として定義される。請求項2～9は、光電気化学電池の特に有利な実施態様に関する。

ゾルゲル法(例えば、Stalder and Augustynski, J. Electrochem. Soc. 1979, 126, 2007に詳細に記載されている)による多結晶金属酸化物半導体層の製造方法では、金属アルコラートの加水分解工程において雰囲気百分率相対湿度が30%から80%までの範囲にあることができ、かつ±5%以内に、好ましくは±1%以内に一定に保たれるが、それにより本発明に従う光電気化学電池において特に高い電気化学的収量が得られる金属酸化物半導体層を生ずる。特に48%の領域の相対湿度において

製造されるような酸化チタン層により12%の単色効率を得ることができる。その効率は入射する光エネルギーの百分率において最高点の達成を意味する。

多結晶構造を有する粗い表面は、発色団の単分子表面層のために表面粗さ係数だけ、より大きな面を提供する。それにより一定の大きさの面に入射する光を著しく高い収量で電気エネルギーに変換することが達成される。金属酸化物半導体は入射光線に対して透過性と見なすことができる。しかし光は表面上で一部反射され、また一部分は隣接する層に到達する。金属酸化物半導体内に侵入する光および単分子発色団層によつて吸収されずかつ変換されない光は一部直接にそして他の一部は間接に、表面上で全反射の後に出口側で発色団分子に当り、それにより著しく高い光収量を得ることに成功する。

いろいろな発色団が異なつたスペクトル感度を有する。発色団の選択は従つて収量をできるだけ大きくするように光源の光スペクトル構造に適應してなすことができる。

金属酸化物半導体として特に遷移金属の酸化物、例えば、(元素の周期表の)第3主族と第4、第5および第6亜族の元素、すなわちチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、亜鉛、インジウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンの酸化物、なおまた亜鉛、鉄、ニッケルまたは銀の酸化物、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ のようなペロブスカイト、または第2および第3主族の他の金属の酸化物、あるいはこれらの金属の混合酸化物または酸化物混合物、が適当である。しかしまた半導体特性および価電子帯と伝導帯との間に大きなエネルギー間隔(帯空隙)を有する他の各伝導性金属酸化物も使用することができる。

発色団、すなわち増感剤、として適当なものは、例えば、ルテニウムとオスミウムの金属( $\text{L}_3$ )、金属( $\text{L}_2$ )型の遷移金属錯体(例えば、ルテニウムートリス(2,2'-ビスピリジル-4,4'-ジカルボキシラート)、ルテニウム-シス-ジアクア-ビスピリジル錯体、例えば、ルテニウム-シス-ジアクア-ビス(2,2'-ビスピリジル-4,4'-ジカルボキシラート)、ならびにポルフィリン(例えば、亜鉛-テトラ(4-カルボキシフェニル)ポルフィン)、およびシアニド(例えば、鉄-ヘキサシアニド錯体)、そしてフタロシアニンである。

発色剤は酸化物半導体の表面域に化学吸着されるか、単に吸着されるか、さもなくば固く堆積されていることができる。好ましい結果は、例えば、エステル配位子の代りにカルボン酸配位子により金属酸化物半導体の表面に結合されている発色剤により得られた。

このような光電気化学電池用の電解質として適当なものはヨウ化物、臭化物またはヒドロキノンもしくはその他のレドックス系である。これらの電解質はその酸化還元電位に基づいて電荷輸送のための純然たる中継物質の

役をつとめる。例えば、1mMの $\text{HCIO}_4$ を含むそのようなレドックス系の $10^{-2}$ M溶液は電荷輸送を促進する電解質として適当である。

(実施例)

チタン基材(基体)上に高い表面粗さ係数を有する酸化チタン層( $\text{TiO}_2$ )を造る例に基づいて次にゾル-ゲル法を説明する。

純度約99.5%の純チタンから成るチタン基材を初めに約18%の煮沸塩酸中で約30分間汚れ落しする。チタンエトキシド溶液を例えば、10mlの非常に純粋なエタノール(puriss.)中に21ミリモルの $\text{TiCl}_4$ を溶解することにより得ることができる。この溶液を次に非常に純粋なメタノール(puriss.)により希釈して約25~50mg/mlの範囲のチタン濃度にする。前記チタン基材の上にこの溶液の1滴を加えて、チタンアルコキシドを室温で湿度 $48 \pm 1\%$ において約30分間に加水分解させる。その後、加水分解された層を有する基材を約15分間約450°Cに加熱する。この工程を数回繰返す。10~15回反復の後、 $\text{TiO}_2$ 層は約20 $\mu$ の厚さに達した。それからその層を有する基材を約500°Cにおいて約30分間準アルゴン雰囲気(例えば、99.997%)の中で加熱する。かくして調製された $\text{TiO}_2$ 層は200の領域に表面粗さ係数を有する。このような金属酸化物半導体層(他の金属のもの)は他の基材の上に類似の方法によつて調製されることができる。

発色団(例えば、 $\text{RuL}_3^{+}$ )の塗布は酸化チタン層を有する基材を $2 \times 10^{-4}$ M  $\text{RuL}_3^{+}$ 水溶液(約3.5のpH値を示す)の中に約1時間浸漬することにより行われる(pH値は希釈された $\text{HCl}$ に適應する)。他の発色団も類似の方法により酸化チタンまたはその他の金属酸化物半導体の上に塗布される。

本発明についてその他の詳細は図面から明らかになる。第1図に描かれた光電池1の断面は、一定の縮尺によらないが、金属担体11を示し、その担体上に例えば酸化チタンから成る金属酸化物半導体層12が例えば200の表面粗さ係数と約20 $\mu$ の厚をもつて塗布されている。例えば $\text{RuL}_3^{+}$ から成る増感剤または発色団(染料)の単分子層13は電解質層14に隣接しており、そしてその電解質層は例えば伝導性ガラスまたは合成樹脂から成る電極15と他の側で隣接している。電池1は上下にそれぞれ絶縁層16または17によつて密閉されている。伝導層15と絶縁層16は、電気エネルギーに変換される光10に対して透過性であつて、光が発色団に到達するようであればならない。ここに示されていないが、この種の電池1の横側の封止は電気絶縁材料(例えば、合成樹脂またはガラス)より成る枠であることができる。

第2図は、大きな表面粗さ係数を有する金属酸化物半導体層212を、その表面域に配列された発色団分子213の単分子層と共に略図に強く拡大して示している。この単分子層は吸着された、化学吸着された発色団分子213から成ることができる。金属酸化物半導体の中へ初めにま

た原子または分子がドーピングされて、そしてその回りに発色団分子が配列されることもあり得る。

第3図は、金属酸化物半導体として $\text{TiO}_2$ をそして発色剤として $\text{RuL}_3^{4+}$ を有する光電気化学電池の光化学的に発生された電流を入射光束に関して百分率で、いろいろな波長につきまたいろいろな電解質について描いた2種の線図を示す。縦軸に光電流効率が百分率で、横軸に入射光の波長が $\text{nm}$ で表されている。ベース電解質としては $\text{HC10}_4$ 水溶液( $10^{-3}\text{M}$ (モルの))が電子供与体として使用された。曲線31に基づく一連の測定においては、 $\text{RuL}_3^{4+}$ により被覆した $\text{TiO}_2$ と、追加の電解質として $1\text{M}$ の $\text{KI}$ が使用された。曲線32の一連の測定においては、 $\text{RuL}_3^{4+}$ により被覆した $\text{TiO}_2$ と、追加の電解質として $0.1\text{M}$ の $\text{NaBr}$ が使用された。比較のため曲線33の一連の測定は発色団を含まない $\text{TiO}_2$ において示され、そして追加の電解質として $10\mu\text{M}$ のヒドロキノンが使用された。

第4図は最後に、光アノード(光陽極)として $\text{RuL}_3^{4+}$ で被覆された $\text{TiO}_2$ の金属酸化物半導体と白金の反対電極を有する再生型光電気化学電池の光電流-電圧曲線40(特性曲線)を示す。縦軸上に電池の電流がミリアンペアで、また横軸に電圧がボルトで表されている。電池の面積は $4\text{cm}^2$ である。電池の上に入射する光は $1.58\text{W}/\text{m}^2$ の比表面出力を有する。それ故この電池は $0.632\text{mW}$ の光によつて照射される。電解質は $10^{-3}\text{M}$   $\text{HC10}_4$ 、 $1\text{M}$   $\text{LiBr}$ および $10^{-3}\text{M}$   $\text{Br}_2$ を含有する。電流を生じさせる光の波長は $460\text{nm}$ である。いわゆる占積率41(2本の細い線の辺で囲まれた長方形の面積により表わされている)は $0.74$ になり、そして単結晶ケイ素による電池の領域内にある。

(電池の占積率=最大出力/(短絡電流×回路電圧))。この電池の単色光の効率 $\eta$ は $12\%$ であり、(最高点における出力×100)/(入射光エネルギー)として定義される。

#### 【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明の金属酸化物半導体層を有し、かつその層の表面が発色団で被覆されている、光電気化学電池の構造を略図で示す。

第2図は、発色団単分子層を有する金属酸化物半導体の断面を略図で示す。

第3図は、発色団として $\text{RuL}_3^{4+}$ を有する酸化チタンについて、おおよびいろいろの電解質を使用した際の光の波長に依存する光電流を入射光束の百分率で表わしている。

第4図は、 $\text{RuL}_3^{4+}$ で被覆された酸化チタンを有する光電気化学電池の、波長 $470\text{nm}$ の入射光に対する光電流-電圧特性曲線を示す。

1……光電気化学電池

10……光

11……金属担体

12……金属酸化物半導体層

13……発色団層

14……電解質層

15……電極

16……絶縁層

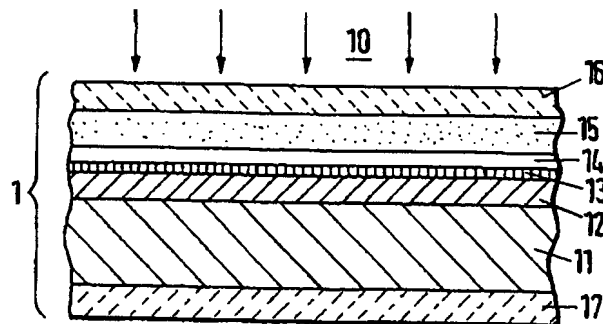
17……絶縁層

212……金属酸化物半導体層

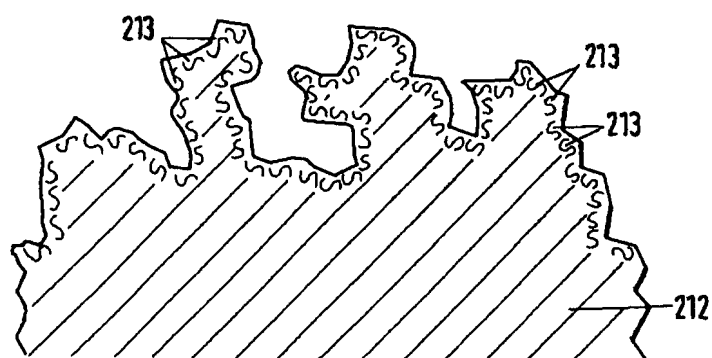
213……発色団分子

41……占積率

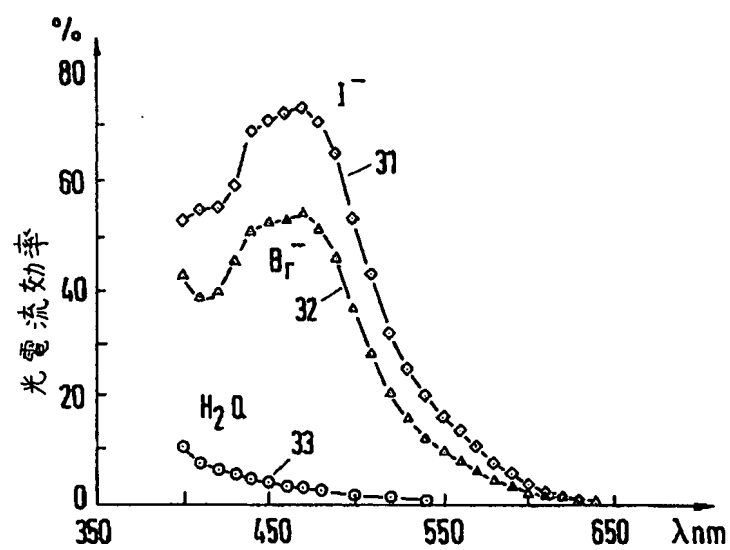
【第1図】



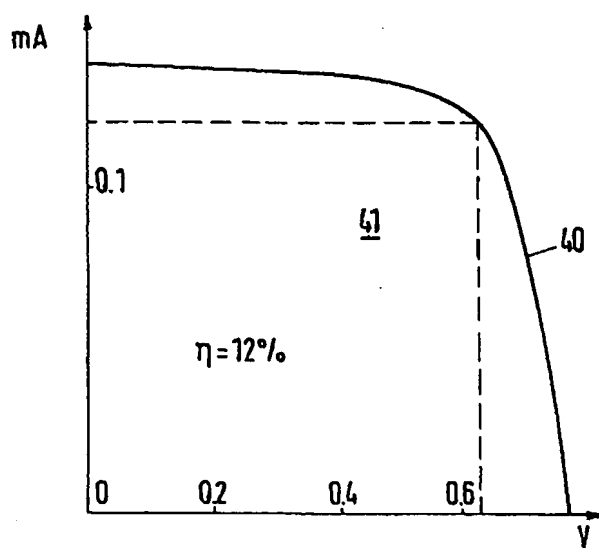
【第2图】



【第3图】



【第4图】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 昭55-124964 (J P, A)  
特開 昭55-140703 (J P, A)  
特開 昭61-97159 (J P, A)  
特開 昭58-157069 (J P, A)